

13.9.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

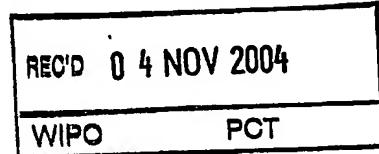
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月29日

出願番号
Application Number: 特願2003-203411
[ST. 10/C]: [JP2003-203411]

出願人
Applicant(s): 東亞合成株式会社

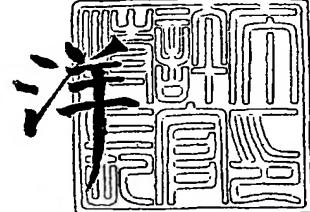


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 M50729G1
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成株式会
社 新製品開発研究所内
【氏名】 田内 久仁和
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成株式会
社 新製品開発研究所内
【氏名】 鈴木 浩
【特許出願人】
【識別番号】 000003034
【氏名又は名称】 東亞合成株式会社
【代表者】 山寺 炳彦
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 043432
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

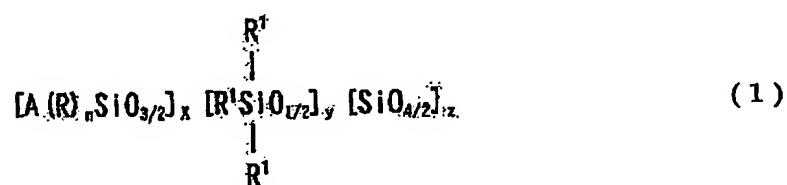
【書類名】明細書

【発明の名称】アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式で表され、重量平均分子量が500～500,000であるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物。

【化1】



[式中、Aは水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、Rは炭素数1～4のアルキレン基、nは0または1、R¹は炭素数1～4のアルキル基、x及びzは正の数であり、yは0または正の数であって、 $0 \leq y / (x + z) \leq 1$ かつ $0 < z / x \leq 5$ である]

【請求項2】 $0 \leq y / (x + z) \leq 0.2$ かつ $0.2 \leq z / x \leq 5$ であり、室温において固体である請求項1記載のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物。

【請求項3】下記一般式(2)で表される加水分解性基含有オルガノシランxモル、下記一般式(3)で表される加水分解性基含有オルガノシランyモル及び下記一般式(4)で表される加水分解性基含有オルガノシランzモルを、加水分解共縮合反応させることを特徴とする、上記一般式(1)で表されるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法。

【化2】



(式中、A、Rおよびnは前記と同じ、Mは加水分解性基)

【化3】



(式中、R¹およびMは前記と同じ)

【化4】



(式中、Mは前記と同じ)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物として、特開昭62-96526号公報に記載されたポリオルガノシルセスキオキサン、特開平1-292036号公報に記載されたオルガノポリシロキサンが知られている。

【0003】

【特許文献1】

特開昭62-96526号公報

【特許文献2】

特開平1-292036号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開昭62-96526号公報や特開平1-292036号公報に記載されたアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物は、分子量の大きい化合

物が得られにくいという問題があった。

本発明は、分子量の大きい化合物が得られやすい新規なアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物を提供することを課題とする。

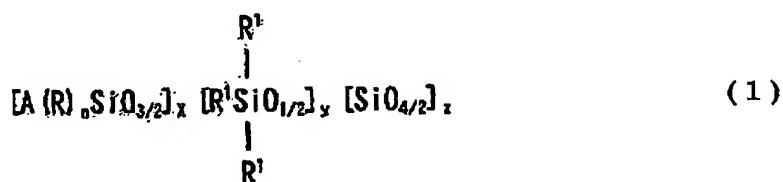
【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、アルカリ可溶性基を有する3官能性シロキサン、4官能性シロキサン及び単官能性シロキサンの加水分解共縮合体は、高分子量化が容易な化合物であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記一般式(1)で表され、重量平均分子量が500～500,000であるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物、

【化5】



[式中、Aは水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、Rは炭素数1～4のアルキレン基、nは0または1、R¹は炭素数1～4のアルキル基、x及びzは正の数であり、yは0または正の数であって、 $0 \leq y / (x + z) \leq 1$ かつ $0 < z / x \leq 5$ である]

及び下記一般式(2)で表される加水分解性基含有オルガノシランxモル、下記一般式(3)で表される加水分解性基含有オルガノシランyモル及び下記一般式(4)で表される加水分解性基含有オルガノシランzモルを、加水分解共縮合反応させることを特徴とする、上記一般式(1)で表されるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法である。

【化6】



(式中、A、Rおよびnは前記と同じ、Mは加水分解性基)

【化7】



【0006】

(式中、R¹およびMは前記と同じ)

【0007】

【化8】



(式中、Mは前記と同じ)

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の化合物を表す上記一般式(1)において、Aは水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基である。

フェニル基に結合した水酸基もしくはアルコキシ基は、どちらかが少なくとも1個以上であればよい。

Aの好ましい例として、オルトヒドロキシフェニル基、メタヒドロキシフェニル基、パラヒドロキシフェニル基、2, 3-ジヒドロキシフェニル基、2, 4-ジヒドロキシフェニル基、3, 4-ジヒドロキシフェニル基、3, 5-ジヒドロキシフェニル基、オルトメトキシフェニル基、メタメトキシフェニル基、パラメトキシフェニル基、2, 3-ジメトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、オルトエトキシフェニル基、メタエトキシフェニル基、パラエトキシフェニル基、2, 3-ジエトキシフェニル基、2, 4-ジエトキシフェニル基、3, 4-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、オルトイソプロポキシフェニル

基、メタイソプロポキシフェニル基、パライソプロポキシフェニル基、2, 3-ジーアイソプロポキシフェニル基、2, 4-ジーアイソプロポキシフェニル基、3, 4-ジーアイソプロポキシフェニル基、3, 5-ジーアイソプロポキシフェニル基、オルト-tert-ブロキシフェニル基、メタ-tert-ブロキシフェニル基、パラ-tert-ブロキシフェニル基、2, 3-ジ-tert-ブロキシフェニル基、2, 4-ジ-tert-ブロキシフェニル基、3, 4-ジ-tert-ブロキシフェニル基、3, 5-ジ-tert-ブロキシフェニル基、2-メトキシ-3-ヒドロキシフェニル基、2-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル基、3-メトキシ-5-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル基、2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル基、3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル基、3-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル基、2-エトキシ-3-ヒドロキシフェニル基、2-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル基、3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル基、3-エトキシ-5-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル基、2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル基、3-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル基及び3-ヒドロキシ-5-エトキシフェニル基がある。

本発明の高分子化合物において、1分子中のAは同種であってもよく、また2種以上の異種の組み合わせであってもよい。

【0009】

Rは炭素数1～4のアルキレン基である。Rの好ましい例として、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、i-ビロピレン基、n-ブチレン基、i-ブチレン基がある。

nは0または1である。

【0010】

R¹は炭素数1～4のアルキル基である。R¹の好ましい例として、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基がある。本発明の高分子化合物において、1分子中のR¹は同種であってもよく、また2種以上の異種の組み合わせであってよい。

【0011】

x 及び z は正の数であり、 y は 0 または正の数であって、 $0 \leq y / (x + z)$ かつ $0 < z / x \leq 5$ であることが必要である。これは、 x, y および z がこれらの範囲を外れると、合成し難くなったり、アルカリ可溶性とならないためである。 x, y および z が、 $0 \leq y / (x + z) \leq 0.2$ かつ $0.2 \leq z / x \leq 5$ を満たす場合には、本発明の珪素含有高分子化合物は室温において固体となる。

【0012】

本発明の高分子化合物は重量平均分子量が 500 ~ 500,000 である。これはこの範囲を外れると合成し難くなるためである。

【0013】

本発明の珪素含有高分子化合物において、一般式 (5) で示される 4 官能性シリコサン単位、

【0014】

【化9】



(5)

【0015】

一般式 (6) で示される 3 官能性シリコサン単位、

【0016】

【化10】



(6)

【0017】

(式中、 A, R および n は前記と同じ)

【0018】

及び一般式 (7) で示される 1 官能性シリコサン単位は、各々同一又は異なる如何なるシリコサン単位と結合していてもよい。

【0019】

【化11】



【0020】

(R¹は前記と同じ)

また、本発明珪素含有高分子化合物は、製造過程で残存する若干の水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子などを含んでも構わない。

【0021】

本発明のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物は、下記一般式(2)で表される加水分解性基含有オルガノシラン_xモル、下記一般式(3)で表される加水分解性基含有オルガノシラン_yモル及び下記一般式(4)で表される加水分解性基含有オルガノシラン_zモルを、加水分解共縮合反応させることにより容易に得ることができる。

【0022】

【化12】



【0023】

(式中、A、Rおよびnは前記と同じ、Mは加水分解性基)

【0024】

【化13】



(R¹およびMは前記と同じ)

【0025】

S i M₄

(4)

【0026】

(式中、Mは前記と同じ)

【0027】

なお、一般式(2)で示される加水分解性基含有オルガノシラン中のヒドロキシフェニル基の水酸基を、メチル基、エトキシエチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4のアルキル基、アセチル基のような炭素数1～4のアシル基、或いはトリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基のような炭素数1～4のアルキル基がS i原子に結合したトリアルキルシリル基で保護したものを、式(2)のオルガノシランに代えて加水分解共縮合反応させた後、脱保護することによっても本発明の高分子化合物を得ることができる。

トリアルキルシリル基で保護した場合には、該トリアルキルシリル基が加水分解して、下記一般式(8)で示される1官能性シロキサン単位として本発明の珪素含有高分子化合物中に取り込まれ得る。

【0028】

【化14】



【0029】

(R¹は前記と同じ)

【0030】

上記一般式において、Mは加水分解性基であり、その好ましい例として、塩素原子、臭素原子のようなハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基のようなアルコキシ基、アセトキシ基のようなアシロキシ基及びトリメチルシロキシ基のようなトリアルキルシロキシ基がある。

加水分解共縮合時に、溶媒を併用してよく、好ましい溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族系炭化水素溶媒、メタノール、エタノールのようなアルコール溶媒、アセトンのようなケトン溶媒、塩素化炭化水素溶媒などがある。

加水分解共縮合反応を促進させるために、塩酸、硫酸、磷酸、硝酸、酢酸のような酸性触媒、或いは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、アミンのようなアルカリ性触媒を併用してもよい。

本発明の珪素含有高分子化合物は、1官能性シロキサン単位、3官能性シロキサン単位、および4官能シロキサン単位のモル比を変えるだけで、分子量、軟化点、水酸基又はヒドロキシ基を有するフェニル基の量、アルカリ可溶性の度合等を自由に制御できる。

x 、 y 及び z の比率は、各シロキサン単位の仕込み比率に略等しい値となるので、所望の x 、 y 及び z の比率に合わせて、各シロキサン単位の原料を反応させればよい。

【0031】

本発明の珪素含有高分子化合物は、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液のようなアルカリ性水溶液に可溶であり、また炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒、塩素化炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒、セロソルブ溶媒のような各種有機溶媒に可溶である。したがって、LSI製造時における微細加工に用いるアルカリ現像レジスト材料等へ応用できる。

【0032】

【実施例】

次に本発明を実施例により説明する。実施例中、Meはメチル基を意味する。

参考例1

3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシランの合成

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに3-(

3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン164 g (1. 0モル)、塩化白金酸の2重量%イソプロパノール溶液を白金量換算として100 ppm加えて、50～60℃で加熱攪拌しながら、滴下ロートよりトリエトキシシラン164 g (1. 0モル) を5時間かけて滴下した。反応終了後、減圧蒸留して目的物を289 g (0. 88モル) 得た。収率は88%であった。なお生成物の物性は次の通りであった。

沸点：130℃／2 mmHg

NMR δ (ppm) :

0. 6～0. 8 (m, 2H), 1. 1～1. 3 (m, 9H), 1. 6～1. 9 (m, 2H), 2. 4～2. 6 (m, 2H), 3. 5～4. 1 (m, 9H), 5. 48 (s, 1H), 6. 5～6. 7 (m, 2H), 6. 7～7. 0 (m, 1H)

【0033】

実施例1

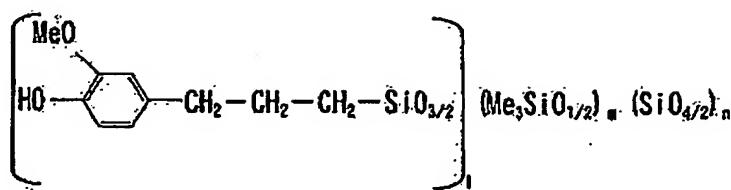
攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに参考例1で得られた3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) プロピルトリエトキシシラン65. 7 g (0. 2モル)、テトラエトキシシラン33. 3 g (0. 16モル)、ヘキサメチルジシロキサン3. 2 g (0. 02モル)、トルエン37. 0 g を加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20 g、濃塩酸0. 5 g、エタノール10 g の混合物を約1時間かけて滴下した。

滴下終了後、75℃で4時間還流を続けた。水150 g を加え、静置すると2層に分離し、下層がポリマー層なので分取し、上層をトルエン100 g により抽出した。トルエン層とポリマー層を合わせ、水分定量受器を装着したフラスコに戻し、共沸によって水とエタノールを留出させ、冷却後、ろ過、濃縮して本発明の珪素含有高分子化合物47. 8 g を得た。収率は85%であった。

なお、生成物の物性は、次の通りであり、下式で示される珪素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

【0034】

【化15】



(2)

【0035】

(式中 $1:m:n = 1:0.2:0.8$)

分子量 (GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算) :

 M_w (重量平均分子量) = 8.5×10^3 M_n (数平均分子量) = 4.4×10^3

軟化点: 95~100°C

1H NMR δ (ppm) :

-0.4~0.4 (br, 1.8H), 0.5~2.7 (br, 6H), 3.4
 ~4.3 (br, 3H), 6.4~7.2 (br, 3H)

29Si NMR δ (ppm) :

-114~-102 (br, 0.79Si), -70~-63 (br, 1Si)
 , 8~15 (br, 0.18Si)

同様に、参考例1で得られた3-(2-メトキシ-3-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシラン、テトラエトキシシランおよびヘキサメチルジシロキサンを第1表に示す通りの比率で仕込み、本発明の珪素含有高分子化合物を得た。なお生成物の物性を併せて第1表に示した。

【0036】

【表1】

第 1 表

仕込みモル比 A : B : C	M _w	軟化点 [°C]	式(2)中の l : m : n
1 : 0. 1 : 0. 8	$8. 5 \times 10^3$	95~100	1 : 0. 2 : 0. 8
1 : 0. 2 : 0. 6	$4. 2 \times 10^3$	75~80	1 : 0. 4 : 0. 6
1 : 0. 01 : 0. 48	$1. 1 \times 10^5$	150~160	1 : 0. 02 : 0. 48
1 : 0 : 1	$4. 5 \times 10^5$	190~200	1 : 0 : 1
1 : 0 : 0	$2. 5 \times 10^3$	45~50	1 : 0 : 0

A : 3-(2-メトキシ-3-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシラン

B : ヘキサメチルジシロキサン

C : テトラエトキシシラン

【0037】

得られた生成物は、メタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミルには溶解したが、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン等には難溶であった。また水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶水溶液には溶解した。

【0038】

参考例 2

2-p-(tert-ブトキシ)フェニルエチルトリエトキシシランの合成

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにp-(tert-ブトキシ)スチレン176g(1.0モル)、塩化白金酸の2重量%イソプロパノール溶液を白金量換算として100ppm加えて、50~60°Cで加熱攪拌しながら、滴下ロートよりトリエトキシシラン164g(1.0モル)を5時間かけて滴下した。反応終了後、減圧蒸留して目的物を313g(0.92モル)得た。収率は92%であった。なお生成物の物性は次の通りであった。

沸点：115°C/3mmHg

NMR δ (ppm) :

0.5~0.7(m, 2H), 1.0~1.5(m, 18H), 2.4~2.7(m, 2H), 3.5~4.1(m, 6H), 6.5~6.7(m, 2H), 6.7~7.0(m, 2H)

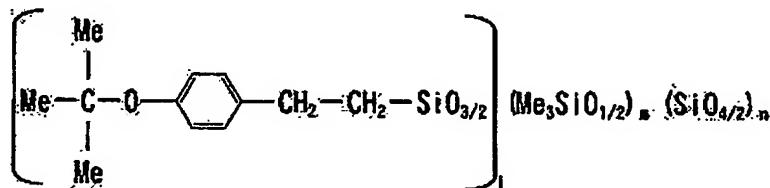
【0039】

実施例2

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコに参考例2で得られた2-p-(tert-ブトキシ)フェニルエチルトリエトキシシラン68.1g(0.2モル)、テトラエトキシシラン33.3g(0.16モル)、ヘキサメチルジシロキサン3.2g(0.02モル)、トルエン41.5gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g、エタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下した。実施例1と同様の操作により、分離、濃縮させて本発明の珪素含有高分子化合物51.7gを得た。収率は88%であった。なお、生成物の物性は以下の通りであり、

【0040】

【化16】



【0041】

(式中1:m:n=1:0.2:0.8)で示される珪素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

軟化点：120～130℃

1H NMR δ (ppm) :

-0.4～0.4 (br, 1.8H), 0.5～2.7 (br, 13H), 6.4～7.2 (br, 4H)

29Si NMR δ (ppm) :

-113～-101 (br, 0.78Si), -72～-64 (br, 1Si), 7～15 (br, 0.15Si)

分子量：

M_w=5.6×10³

M_n=3.2×10³

得られた生成物はいずれもメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素などの有機溶媒に溶解し、また、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液にも溶解した。

【0042】

【発明の効果】

本発明により、分子量の大きい化合物が得られやすい新規なアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物及びその製造方法が提供される。

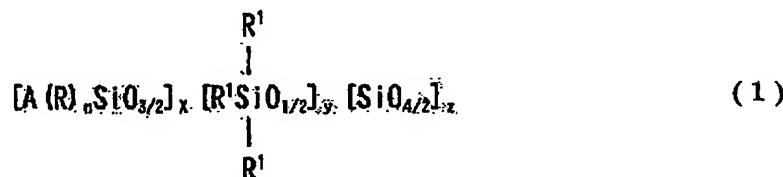
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子量の大きい化合物が得られやすい新規なアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式で表され、重量平均分子量が500～500,000であるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物。

【化1】



[式中、Aは水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、Rは炭素数1～4のアルキレン基、nは0または1、R'は炭素数1～4のアルキル基、x及びzは正の数であり、yは0または正の数であって、 $0 \leq y / (x + z) \leq 1$ かつ $0 < z / x \leq 5$ である]

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-203411
受付番号	50301256973
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 7月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月29日
-------	-------------

特願 2003-203411

出願人履歴情報

識別番号 [000003034]

1. 変更年月日 1994年 7月14日

[変更理由] 名称変更

住所 東京都港区西新橋1丁目14番1号
氏名 東亞合成株式会社